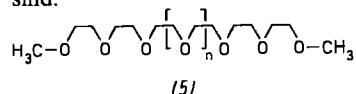


cher als bei den Liganden (2) mit zwei Donor-Endgruppen. Entsprechendes gilt für die Komplexstabilitäten der Neutral-liganden (3) und (4)^[4].

Die Bildung eines Pseudocyclus oder einer Helix während der Komplexierung der schwachen Liganden (3) oder (4) in Lösung kann an der Hochfeldverschiebung der Signale der aromatischen und aliphatischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) abgelesen werden. Erst bei hinreichend langer Kette (sechs $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Einheiten) erkennt man die Komplexierung nur noch an der Hochfeldverschiebung für die aliphatischen CH_2 -Protonen.

Durch das Ergebnis ermutigt, daß die kurzkettigen Oligoethylenglykol-diarylether (3) und (4) ($n \geq 1$) kristalline Erdalkalimetallion-Komplexe bilden, überprüften wir auch die Komplexbildung der schon lange bekannten Oligoethylenglykol-dimethylether (1) (Glymes)^[3]. Von ihnen konnten noch keine kristallinen Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallionen isoliert werden, obwohl dies mehrfach versucht worden war^[5]. Es überrascht daher, daß wir jetzt mit Heptaglyme und sogar mit Hexaglyme kristalline Komplexe [mit $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ und $\text{Ba}(\text{SCN})_2$] erhalten, deren Daten in Tabelle 1 aufgeführt sind.



Die Oligoethylenglykol-diaryl- und -dialkylether (3), (4) bzw. (5) sind trotz ihrer geringen Komplexbildungskonstanten wegen der zu erwartenden hohen Selektivität^[4] gegenüber Alkali- und Erdalkalimetallionen von Interesse, z. B. für Mikroelektrodensysteme^[11]. Die Liganden (3)–(5) markieren einen Grenzbereich der Komplexierung, was die Kristallisierbarkeit der Komplexe betrifft; sie gehören aber auch, bei abnehmender Kettenlänge, zu den einfachsten Ligandsystemen überhaupt. Die Isolierung der neuen Komplexe beweist, daß Glymes mit Lösungsmitteln und Kationen nicht nur „wechselwirken“ (Solvations-Assoziations-Effekte)^[3], sondern definierte Komplexe bilden, deren Studium grundlegend erscheint.

Eingegangen am 15. Dezember 1977 [Z 898 b]

CAS-Registry-Nummern:

- (3a) · $\text{Ca}(\text{SCN})_2$: 65545-40-6 / (3b) · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$: 65545-38-2 /
- (3c) · NaClO_4 : 65545-36-0 / (3d) · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$: 65545-34-8 /
- (4a) · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$: 65545-32-6 / (4b) · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$: 65545-30-4 /
- (4c) · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$: 65545-28-0 / (5a) · $\text{Ba}(\text{SCN})_2$: 65545-26-8 /
- (5b) · $\text{Ca}(\text{SCN})_2$: 65545-24-6.

[1] Vgl. U. Heimann, F. Vögtle, Angew. Chem. 90, 211 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 3 (1978); zit. Lit.

[2] W. Saenger, H. Brand, B. S. Reddy, I. H. Suh, G. Weber, noch unveröffentlicht.

[3] Übersicht: F. Vögtle, E. Weber, Kontakte (Merck) 2/77, 16.

[4] Zur Komplexstabilität von Oligoethylenglykolethern in Lösung vgl. [3] sowie G. Chaput, G. Jeminet, J. Juillard, Can. J. Chem. 53, 2240 (1975); U. Takaki, J. Smid, J. Am. Chem. Soc. 96, 2588 (1974); E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, Th. C. Tarnowski, St. S. Moore, D. J. Cram, ibid. 99, 2564 (1977); B. Tümler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, ibid. 99, 4683 (1977).

[5] a) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2495, 7017 (1967); b) R. J. Levins, Anal. Chem. 43, 1045 (1971); c) E. Weber, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1975, 2415.

[6] Anmerkung bei der Korrektur (9. 2. 1978): Inzwischen erhalten wir auch den $\text{O}_5(\text{Ph})_2 \cdot \text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ -Komplex, $F_p = 85^\circ\text{C}$ (Zers.).

Divinylketon als Michael-Acceptor

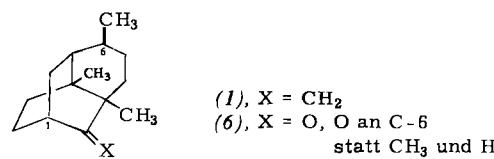
Von Dietrich Spitzner^[*]

Synthesen tricyclischer Sesquiterpene wie Seychellen (1) motivierten den Versuch, das dieser Verbindung nahestehende

[*] Dr. D. Spitzner

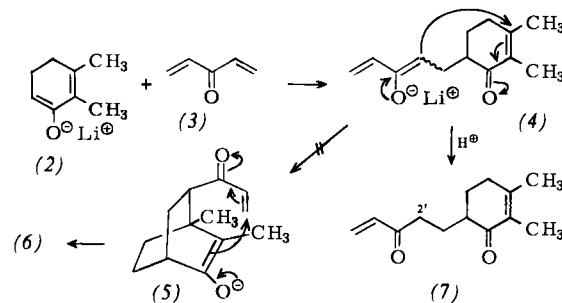
Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

3,8-Dimethyltricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undecan-2,6-dion (6) in einem Zug durch drei konsekutive Michael-Additionen darzustellen.

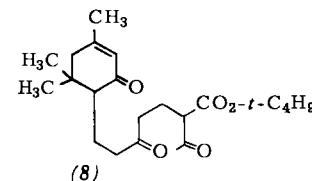


In Anlehnung an den Befund, daß ein unter kinetischer Kontrolle erzeugtes Cyclohexadienolat vom Typ (2) mit Acrylsäureester via doppelte Michael-Addition zu 5-Oxobicyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäureester reagiert^[11], verwendeten wir statt Acrylsäureester den potentiell zweiwertigen Michael-Acceptor Divinylketon (3)^[2].

Es ist bekannt^[3], daß bei der aprotischen Michael-Addition die Polymerisation der Additionsreaktion mit dem gewünschten Donor den Rang abläuft. Dennoch erhielten wir ein 1:1-Addukt (EI-MS: $m/e = 206, M^+$) aus (2) und (3). Sowohl das IR-Spektrum [Film; 3100 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1670 cm^{-1} (Enon)] als auch das 270MHz-¹H-NMR-Spektrum^[4] [CDCl_3 ; $\delta = 6.40$ –5.81 (ABX, Vinyl), 2.72 (t, 2'-H), 2.36 (br. s), 1.89 (br. s, CH_3), 1.75 (br. s, CH_3), mehrere Multiplets zwischen 2.36 und 1.55] und insbesondere das ¹³C-NMR-Spektrum^[4] [CDCl_3 ; $\delta = 200.4$ (zwei CO-Gruppen, die erst durch Zugabe von $\text{Yb}(\text{fod})_3$ unterscheidbar werden); 153.6, 136.3, 130.2, 127.8 (olefin. C); 44.6 (CH); 37.0, 31.5, 27.8, 24.3 (CH_2); 21.0, 10.8 (CH_3)] beweisen, daß (7) entstanden war, also nur die erste der drei möglichen Additionen erfolgte. Die zum Tricyclus (6) führenden intramolekularen Folgeadditionen unterbleiben.



Während also (3) unter den üblichen Bedingungen zur doppelten Michael-Addition befähigt ist, reagiert es unter aprotischen Bedingungen mit Anionen wie (2) als einwertiger Acceptor und erweist sich damit als ein mögliches C-5-Syntheton für Terpen- und Steroidsynthesen. Beispielsweise läßt sich ein analog synthetisiertes Addukt aus (3) und Isophoron mit Acetessigsäure-*tert*-butylester unter konventionell protonischen Bedingungen regioselektiv zum Monoaddukt (8) umsetzen (55.6%), das seinerseits nach Verseifung und Decarbonylierung unter Aldolkondensation weiterreagieren kann^[5].



α -ständige Trialkylsilyl-Gruppen^[3] in (3) sollten einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf dieser aprotischen Michael-Addition haben.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von (2) in Tetrahydrofuran (THF), hergestellt aus 2,3-Dimethyl-2-cyclohexenon (9) und Lithium-iso-

propyl(cyclohexyl)amid^[1] (Molverhältnis 1:1.1), tropft man bei -70°C unter Schutzgas 1.3 Äquivalente (3) in THF. Nach 15 min Rühren bei dieser Temperatur neutralisiert man mit 1 N HCl und extrahiert mit Ether. Das nach dem Trocknen und Einengen der organischen Phase erhaltene Öl wird im Kugelrohr destilliert: Einem Vorlauf (hauptsächlich unumgesetztes (9)) folgt bei $90\text{--}110^{\circ}\text{C}/0.03$ Torr (7) als schwach gelbes Öl (18 %), das im Kühlschrank kristallisiert.

Eingegangen am 10. Januar 1978 [Z 906]

[1] R. A. Lee, Tetrahedron Lett. 1973, 3333.

[2] H. A. P. de Jongh, H. Wynberg, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 202 (1963).

[3] R. K. Boeckman, Jr., J. Am. Chem. Soc. 96, 6179 (1974); G. Stork, J. Singh, ibid. 96, 6181 (1974).

[4] Für die Messung danke ich Priv.-Doz. G. Höfle, Berlin.

[5] S. Danishefsky, B. H. Migdalof, J. Am. Chem. Soc. 91, 2806 (1969).

Anodische NN-Verknüpfungen durch Oxidation von Anionen primärer und sekundärer Amine^[**]

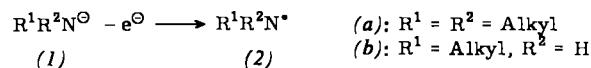
Von Reinhold Bauer und Hartmut Wendt^[†]

Die Darstellung von Hydrazin oder substituierten Hydrazinen durch anodische Oxidation von Ammoniak bzw. Alkyl- und Arylaminen bringt meist nur sehr geringe Ausbeuten. Die Ursache ist, daß Hydrazine in der Regel leichter oxidiert werden als Amine und daher – falls sie anodisch entstehen – weitgehend zerstört werden.

Grinstead^[1] konnte zeigen, daß man bei der anodischen Oxidation des Imidodisulfat-Ions das Hydrazintetrasulfonat-Ion erhält.

Wir fanden, daß Amid-Ionen (1) schon bei Potentialen oxidierbar sind, die um etwa 1 V niedriger sind als die der Amine. Daten enthält Tabelle 1, die außerdem zeigt, daß das anodische Halbstufenpotential der Tetraalkylhydrazine (3a) zwischen den Potentialen der entsprechenden Amine und Amid-Ionen liegt. Dies ist eine der Voraussetzungen zur Darstellung von Hydrazinen durch anodische Oxidation von Amin-Anionen.

Die anodischen Polarogramme der Amid-Ionen (1) weisen irreversible 1 e-Stufen auf. Das läßt vermuten, daß durch anodische Oxidation von (1) die Aminyl-Radikale (2) erzeugt werden, die dann zu den Hydrazinen (3) dimerisieren.



Tatsächlich gewinnt man bei der potentiostatisch geregelten Oxidation von Lithium-dibutylamid an Pt-Anoden in Tetrahydrofuran mit 45 % Stromausbeute Tetrabutylhydrazin (vgl. Tabelle 2).

Hingegen liefern die Anionen primärer Alkylamine (1b) die Azoalkane (4). Zur Erklärung nehmen wir an, daß in Gegenwart überschüssiger Amid-Ionen die Hydrazine (3b),

die kleinere pK-Werte als die Amine haben, in die leicht oxidierbaren Hydrazid-Ionen umgewandelt und so zu den Azoalkanen (4) oxidiert werden.

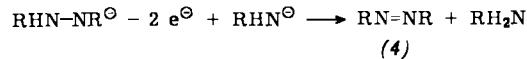
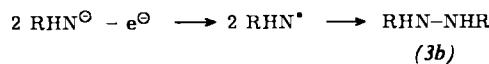


Tabelle 1. Anodische Halbstufenpotentiale von primären und sekundären Alkylaminen und deren Anionen in Tetrahydrofuran an C-Elektroden ($E_{1/2}$ [mV] gemessen gegen wäßrige gesättigte Kalomelektrode).

R^1	R^2	$\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}$	$\text{R}^1\text{R}^2\text{NLi}$	$\text{R}^1\text{R}^2\text{NNR}^2\text{R}^1$
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	+ 1150	- 160	—
cyclo-C ₆ H ₁₁	H	+ 1260	+ 50	—
<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	+ 1210	- 95	—
<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	+ 940	- 120	+ 300

Tabelle 2. NN-Kupplungsprodukte bei der anodischen Oxidation der Anionen primärer und sekundärer Amine.

R^1	R^2	Produkt	Anodenpotential [mV] [a]	Ausb. [%] [b]
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	Azobutan	+ 300	33 (38)
cyclo-C ₆ H ₁₁	H	Azocyclohexan	+ 300	23 (26)
<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	2,2'-Azoisobutan	+ 300	25 (31)
<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Tetrabutylhydrazin	+ 50	38

[a] Gegen eine wäßrige gesättigte Kalomelektrode.

[b] Stoffausbeuten nach Aufarbeitung, in Klammern gaschromatographisch bestimmte Werte (3 % SE-30 auf Varaport 30).

Arbeitsvorschrift

Die anodischen Synthesen werden unter N₂-Schutz durchgeführt.

Lithium-cyclohexylamid (0.02 mol), dargestellt in der geteilten Elektrolysezelle mit Pt-Anode und Pt-Kathode durch Umsetzung von 1.98 g Cyclohexylamin mit der äquivalenten Menge *n*-Butyllithium bei -30°C , wird in einem Elektrolyten aus 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 5.3 g Lithium-perchlorat bei -10°C und kontrolliertem Potential (Tabelle 2) elektrolysiert. Nach Verbrauch von 0.04 F wird mit Essigsäure neutralisiert und – nach Abdestillieren des Lösungsmittels – Azocyclohexan durch Extraktion mit *n*-Hexan vom Leitsalz und polymeren Produkten abgetrennt. Die Reinigung gelingt durch Säulenchromatographie an Al₂O₃. Man erhält 0.22 g (23 %) Azocyclohexan, Fp=33–34°C (Lit.^[2] 34.5°C), das gaschromatographisch und durch Vergleich seiner IR-, ¹H-NMR- und MS-Spektren mit den Spektren eines aus *N,N'*-Dicyclohexylsulfamid^[3] bereiteten Produktes identifiziert wurde.

Eingegangen am 3. November 1977,
in veränderter Form am 23. Januar 1978 [Z 903]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 65545-75-7 / (1b) ($\text{R}^1 = \text{n-C}_4\text{H}_9$): 62063-73-2 /
- (1b) ($\text{R}^1 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$): 65545-76-8 / (1b) ($\text{R}^1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$): 54448-42-9 /
- (2a): 51770-69-5 / (2b) ($\text{R}^1 = \text{n-C}_4\text{H}_9$): 51770-68-4 /
- (2b) ($\text{R}^1 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$): 65545-77-9 / (2b) ($\text{R}^1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$): 41084-93-9 /
- (3a): 60678-70-8 / (4) ($\text{R}^1 = \text{n-C}_4\text{H}_9$): 2159-75-3 /
- (4) ($\text{R}^1 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$): 2159-74-2 / (4) ($\text{R}^1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$): 927-83-3.

[1] R. R. Grinstead, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 287 (1957).

[2] K. K. Harkins, H. L. Lockte, J. Am. Chem. Soc. 46, 450 (1924).

[3] R. Ohme, M. Preuschhof, Justus Liebigs Ann. Chem. 713, 74 (1968).

[*] Prof. Dr. H. Wendt, Dipl.-Ing. R. Bauer

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 20, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.